

10/549929

JC17 Rec'd PCT/PTO 20 SEP 2005

DOCKET NO.: 274854US0XPCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Kai SCHUMACHER, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP04/02664

INTERNATIONAL FILING DATE: March 15, 2004

FOR: PYROGENIC SILICON DIOXIDE POWDER AND DISPERSION THEREOF

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	103 12 970.7	24 March 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP04/02664. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

BEST AVAILABLE COPY

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



201/EP04/2664

REC'D 06 APR 2004

WIPO

PCT

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:**

103 12 970.7 —

**Anmeldetag:**

24. März 2003 —

**Anmelder/Inhaber:**

Degussa AG, Düsseldorf/DE

**Bezeichnung:**

Pyrogenes Siliciumdioxidpulver und  
Dispersion hiervon

**IPC:**

C 01 B 33/18

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 7. November 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Schmidt C,

**Pyrogenes Siliciumdioxidpulver und Dispersion hiervon**

Gegenstand der Erfindung ist ein pyrogen hergestelltes Siliciumdioxidpulver, eine wässrige Dispersion enthaltend dieses Siliciumdioxidpulver, die Herstellung und die  
5 Verwendung des Siliciumdioxidpulvers und der Dispersion.

Unter der Bezeichnung pyrogenes Siliciumdioxid oder pyrogene Kieselsäure (englisch: fumed silica, pyrogenic silica) werden alle hochdispersen Kieselsäuren, die in der Gasphase bei hohen Temperaturen durch Koagulation von  
10 monomerer Kieselsäure erhalten werden, zusammengefasst. Für die technische Herstellung der pyrogenen Kieselsäuren gibt es zwei Verfahren, die Hochtemperaturhydrolyse und das Lichtbogenverfahren.

Bei dem Prozess der Hochtemperaturhydrolyse wird ein  
15 homogenes Gemisch einer dampfförmigen Siliciumverbindung, Wasserstoff, Sauerstoff und einem Inertgas mit einem Brenner in einem gekühlten Verbrennungsraum verbrannt. Dabei laufen zwei Reaktionen nebeneinander ab. Erstens die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff unter Bildung von  
20 Wasser und zweitens die Hydrolyse der Siliciumverbindung unter Bildung von Siliciumdioxid.

Durch die Homogenität des Gasgemisches sind die Reaktionsbedingungen und damit die Entstehungs- und Wachstumsbedingungen für jedes  $\text{SiO}_2$ -Teilchen weitgehend  
25 gleich, so daß sich sehr einheitliche und gleichmäßige Teilchen bilden können. Als Sauerstoffquelle wird bei dem bekannten Verfahren Luft verwendet. Die nach dem bekannten Verfahren hergestellten pyrogenen Kieselsäuren weisen spezifische Oberflächen zwischen 10 und 600  $\text{m}^2/\text{g}$  auf.

30 Ausgangsmaterial für das Siliciumdioxid ist in der Regel Siliciumtetrachlorid (vergleiche hierzu Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A23, Seiten 635 ff. 5. Auflage). Neben Siliciumtetrachlorid können auch

Methyltrichlorsilan, Trichlorsilan oder deren Mischungen mit Siliciumtetrachlorid eingesetzt werden.

JP 2002114510 beansprucht ein Verfahren bei dem Siliciumdioxid mit einer mittleren Partikelgröße von 0,05 bis 5  $\mu\text{m}$  erhalten. Bei diesem Verfahren werden Siliciumverbindungen in Gegenwart von Sauerstoff und Wasserstoff verbrannt. Als Siliciumverbindung können Siloxane, Silane oder Siliciumchloride eingesetzt werden. Das nach diesem Verfahren hergestellte Siliciumdioxid weist jedoch keine Eigenschaften auf, welche nicht auch durch Verfahren nach dem Stand der Technik erhältlich wären. Das beschriebene Verfahren selbst ist nur bedingt zur Herstellung größerer Mengen geeignet. Insbesondere ist dann mit einem uneinheitlichen Produkt und im Falle dass kohlenstoffhaltige Siliciumverbindungen als Ausgangsmaterialien eingesetzt werden auch mit dunklen Produkten zu rechnen.

Das nach JP 2002114510 hergestellte Pulver liefert bei der Verwendung in Dispersionen, wie sie bei der Herstellung von Glaskörpern oder beim chemisch-mechanischen Polieren in der Halbleiterindustrie eingesetzt werden, keine Vorteile gegenüber dem Stand der Technik.

Aufgrund steigender Anforderungen wird gerade in diesen Bereichen eine Verbesserung der Eigenschaften von Siliciumdioxid verlangt. Insbesondere in der Glasindustrie werden aufgrund ihres geringen Trocknungs- und Sinterschrumpfes hochgefüllte gut handhabbare Dispersionen, also solche mit geringer Viskosität verlangt.

Aufgabe der Erfindung ist es ein Siliciumdioxidpulver bereitzustellen, welches zur Herstellung hochgefüllter Dispersionen mit niedriger Viskosität geeignet ist. Aufgabe der Erfindung ist es weiterhin eine stabile Dispersion, welche dieses Siliciumdioxidpulver beinhaltet, bereitzustellen.

Gegenstand der Erfindung ist ein pyrogen hergestelltes Siliciumdioxidpulver mit einer spezifischen Oberfläche zwischen 5 und 600 m<sup>2</sup>/g und einem Kohlenstoffgehalt von weniger als 500 ppm, welches dadurch gekennzeichnet, dass es

eine spezifische Dibutylphthalatabsorption von kleiner oder gleich 1,2 g Dibutylphthalat/100 g SiO<sub>2</sub> pro m<sup>2</sup> spezifischer Oberfläche

und eine spezifische Verdickungswirkung von weniger als 15 mPas / pro m<sup>2</sup> spezifischer Oberfläche

aufweist.

Die spezifische Dibutylphthalatabsorption gibt ein Maß für die Struktur des erfindungsgemäßen Siliciumdioxidpulvers in Abhängigkeit von dessen spezifischer Oberfläche wieder.

Unter Struktur ist hierbei der Verwachsungsgrad der Primärpartikel zu verstehen. Diese werden im pyrogenen Prozess zunächst gebildet und können im weiteren Reaktionsverlauf zu kettenartigen Aggregaten und diese weiter zu Agglomeraten zusammenwachsen. Die für das erfindungsgemäße Siliciumdioxidpulver beanspruchte spezifische Dibutylphthalatabsorption von kleiner oder gleich 1,2 g Dibutylphthalat/100 g SiO<sub>2</sub> pro m<sup>2</sup> spezifischer Oberfläche ist in der Regel niedriger als pyrogene Siliciumdioxidpulver, welche nach dem Stand der Technik erhalten werden.

Das erfindungsgemäße Siliciumdioxidpulver ergibt sich erst in Kombination mit einer spezifischen Verdickungswirkung. Hierunter ist die Verdickungswirkung pro m<sup>2</sup> spezifischer Oberfläche zu verstehen. Die Verdickungswirkung wird bestimmt in einer Dispersion eines Siliciumdioxidpulvers in einem Polyester.

In einer bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Pulver eine spezifische Stampfdichte,

definiert als Produkt aus Stampfdichte und spezifischer Oberfläche, zwischen 1000-10000 und besonders bevorzugt zwischen 4000 und 7000 g/l x m<sup>2</sup> spezifische Oberfläche aufweisen. Erfindungsgemäße Pulver die eine spezifische Stampfdichte in diesem Bereich aufweisen, lassen sich besonders gut in Dispersionen einarbeiten.

Weiterhin können erfindungsgemäße Siliciumdioxidpulver mit einem Chlorid-Gehalt von weniger als 50 ppm bevorzugt und weniger als 20 ppm besonders bevorzugt sein. Die niedrigen Chloridgehalte können beispielsweise vorteilhafte Auswirkungen bei Verwendung der erfindungsgemäßen Pulver im Bereich des chemisch-mechanischen Polierens zeigen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung erfindungsgemäßen Siliciumdioxidpulvers, welches dadurch gekennzeichnet, dass man

- dampfförmiges Tetramethoxysilan (TMOS) und/oder Tetraethoxysilan (TEOS) gemeinsam mit Luft oder mit Sauerstoff angereicherter Luft und getrennt hiervon Wasserstoff

- einem Brenner zuführt, und das Gasgemisch in einer Flamme in einem dem Brenner nachgeschalteten Reaktionsraum abreagieren lässt, und das feste Reaktionsprodukt in bekannter Weise von dem Gasstrom abtrennt, wobei

- der lambda-Wert im Brenner zwischen 0,95 und 1,5 liegt und

- in den Reaktionsraum noch soviel Sekundärluft zugeführt wird, dass der lambda-Wert im Reaktionsraum zwischen 0,8 und 1,6 liegt.

Figur 1 zeigt ein dem erfindungsgemäßen Verfahren zu Grunde liegendes vereinfachtes Verfahrensfließbild. Es gilt: A = Brenner; B = Flamme; C = Reaktionsraum;

1 = Zuführung des Gemisches aus dampfförmigem Tetramethoxysilan und/oder Tetraethoxysilan und gemeinsam mit Luft oder mit Sauerstoff angereicherter Luft; 2 = Zuführung von Wasserstoff; 3 = Zuführung von Sekundärluft.

5 Bei der Durchführung des Verfahrens ist es wesentlich, dass eine Vorvermischung von Silan und Luft stattfindet, die Stöchiometrie von Luft/Wasserstoff und der Sauerstoffanteil, ausgedrückt als  $\lambda$ -Wert, in Brenner und Reaktionsraum eingehalten wird.

10 Als  $\lambda$  bezeichnet man das Verhältnis von dem Brenner oder dem Reaktionsraum zugeführten Sauerstoff zum stöchiometrisch benötigten Sauerstoff, der benötigt wird um die Sielahnverbindung vollständig in Siliciumdioxid zu überführen. Auch der  $\lambda$ -wert-bereich, der im  
15 Reaktionsraum eingehalten werden muss, bezieht sich auf die Gesamtmenge des zu hydrolysierenden Silans.

Das Volumenverhältnis von Sauerstoff/Wasserstoff im Brenner kann im erfindungsgemäßen Verfahren zwischen 0,2 und 2,8 variiert werden. In einer besonders bevorzugten

20 Ausführungsform liegt das Volumenverhältnis von Sauerstoff/Wasserstoff im Brenner zwischen 0,9 und 1,4.

Abhängig von der gewünschten spezifischen Oberfläche kann es sinnvoll sein, die dem Brenner zugeführten Ströme und die Brennergeometrie so zu variieren, dass die  
25 Austrittsgeschwindigkeit der den Brenner verlassenden Gase wenigstens  $10 \text{ ms}^{-1}$  beträgt. Besonders bevorzugt sind Austrittsgeschwindigkeiten von wenigstens  $20 \text{ ms}^{-1}$ .

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine wässrige Dispersion, welche das erfindungsgemäße  
30 Siliciumdioxidpulver enthält.

Die erfindungsgemäße wässrige Dispersion kann einen Gehalt an Siliciumdioxidpulver zwischen 20 und 80 Gew.-% aufweisen. Besonders bevorzugt können Dispersionen mit

einem Gehalt an Siliciumdioxidpulver zwischen 40 und 60 sein. Diese Dispersionen weisen eine besonders hohe Stabilität bei vergleichsweise niedriger Struktur auf.

5 Die erfindungsgemäße, wässrige Dispersion kann bevorzugt eine mittlere Partikelgröße der Aggregate des Siliciumdioxidpulvers aufweisen, welche kleiner als 200 nm ist. Für bestimmte Anwendungen, wie beispielsweise das chemisch-mechanische Polieren von Halbleitersubstraten, kann ein Wert von kleiner als 150 nm besonders bevorzugt  
10 sein.

Die erfindungsgemäße Dispersion kann durch die Addition von Basen oder kationischen Polymeren oder Aluminiumsalzen oder einem Gemisch aus kationischen Polymeren und Aluminiumsalzen oder Säuren stabilisiert werden.

15 Als Basen können Ammoniak, Ammoniumhydroxid, Tetramethylammoniumhydroxid, primäre, sekundäre oder tertiäre organische Amine, Natronlauge oder Kalilauge eingesetzt werden.

Als kationische Polymere können solche mit mindestens einer  
20 quaternären Ammoniumgruppe, Phosphoniumgruppe, einem Säureaddukt einer primären, sekundären oder tertiären Amingruppe, Polyethylenimine, Polydiallylamine oder Polyallylamine, Polyvinylamine, Dicyandiamidkondensate, Dicyandiamid-Polyamin-Cokondensate oder Polyamid-  
25 Formaldehyd-Kondensate eingesetzt werden.

Als Aluminiumsalze können Aluminiumchlorid, Aluminiumhydroxychloride der allgemeinen Formel  $\text{Al}(\text{OH})_x\text{Cl}$  mit  $x=2-8$ , Aluminiumchlorat, Aluminiumsulfat, Aluminiumnitrat, Aluminiumhydroxynitrate der allgemeinen  
30 Formel  $\text{Al}(\text{OH})_x\text{NO}_3$  mit  $x=2-8$ , Aluminiumacetat, Alaune wie Aluminiumkaliumsulfat oder Aluminiumammoniumsulfat, Aluminiumformiate, Aluminiumlactat, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxidacetat, Aluminiumisopropylat,

Aluminiumhydroxid, Aluminiumsilikate und Gemische der vorgenannten Verbindungen eingesetzt werden.

Als Säuren können anorganische Säuren, organische Säuren oder Mischungen der vorgenannten Verwendung finden.

- 5 Als anorganische Säuren können insbesondere Phosphorsäure, Phosphorige Säure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Mischungen daraus, und ihre sauer reagierenden Salze Verwendung finden.

Als organische Säuren finden bevorzugt Carbonsäuren der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n+1}CO_2H$ , mit  $n=0-6$  oder  $n=8,10,12,14,16$ , oder Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel  $HO_2C(CH_2)_nCO_2H$ , mit  $n=0-4$ , oder Hydroxycarbonsäuren der allgemeinen Formel  $R_1R_2C(OH)CO_2H$ , mit  $R_1=H$ ,  $R_2=CH_3$ ,  $CH_2CO_2H$ ,  $CH(OH)CO_2H$ , oder Phthalsäure oder Salicylsäure, oder sauer reagierende Salze der vorgenannten Säuren oder Mischungen der vorgenannten Säuren und ihrer Salze.

- 15 Besonders vorteilhaft kann die Stabilisierung der erfindungsgemäßen Dispersion durch Tetramethylammoniumhydroxid oder Aluminiumhydroxychloride im sauren Medium sein.

- 20 Gegebenenfalls kann die Dispersion noch weitere Additive enthalten. Dies können beispielsweise Oxidationsmittel wie Wasserstoffperoxid oder Persäuren, Oxidationsaktivatoren enthalten, deren Zweck es ist die Oxidationsgeschwindigkeit zu erhöhen, Korrosionsinhibitoren wie beispielsweise Benzotriazol sein. Ferner können der erfindungsgemäßen Dispersion oberflächenaktive Stoffe zugesetzt werden, die nichtionischer, kationischer, anionischer oder amphoterer Art sind.

- 25 30 Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersion, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass das erfindungsgemäße Siliciumdioxidpulver mittels einer Dispergiervorrichtung in

Wasser, welches durch Addition von Basen oder kationischen Polymeren oder Aluminiumsalzen oder einem Gemisch aus kationischen Polymeren und Aluminiumsalzen oder Säuren stabilisiert sein kann, eingebracht wird und anschließend  
5 über einen Zeitraum von 5 bis 30 Minuten weiter dispergiert wird.

Die Art der Dispergiervorrichtung ist nicht beschränkt. Es kann jedoch vorteilhaft sein, speziell für die Herstellung hochgefüllter Dispersionen, Dispergiervorrichtungen mit  
10 einem hohen Energieeintrag zu benutzen. Dies können beispielsweise Rotor-Stator-Systeme, Planetenknetter oder Hochenergiemühlen sein. Bei letzteren werden zwei unter hohem Druck stehende vordispergierte Suspensionsströme über eine Düse entspannt. Beide Dispersionsstrahlen treffen  
15 exakt aufeinander und die Teilchen mahlen sich selbst. Bei einer anderen Ausführungsform wird die Vordispersion ebenfalls unter hohem Druck gesetzt, jedoch erfolgt die Kollision der Teilchen gegen gepanzerte Wandbereiche. Bevorzugt kann ein Rotor-Stator-System zur Herstellung der  
20 erfindungsgemäßen Dispersion eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Siliciumdioxidpulvers als Füllstoff in Kautschuk, Silikonkautschuk und Kunststoffen, zur  
Einstellung der Rheologie in Farben und Lacken und als  
25 Träger für Katalysatoren.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Dispersion zur Herstellung von Glaskörpern, zum chemisch-mechanischen Polieren und zur Herstellung von ink-jet-Papieren.

## Beispiele

### Analytische Bestimmungen

Die spezifische Oberfläche der Pulver wird bestimmt nach DIN 66131.

5

Die Dibutylphthalatabsorption wird gemessen mit einem Gerät RHEOCORD 90 der Fa. Haake, Karlsruhe. Hierzu werden 8 g des Siliciumdioxidpulvers auf 0,001 g genau in eine Knetkammer eingefüllt, diese mit einem Deckel verschlossen und 10 Dibutylphthalat über ein Loch im Deckel mit einer vorgegebenen Dosierate von 0,0667 ml/s eindosiert. Der Knetter wird mit einer Motordrehzahl von 125 Umdrehungen pro Minute betrieben. Nach Erreichen des Drehmomentmaximums wird der Knetter und die DBP-Dosierung automatisch 15 abgeschaltet. Aus der verbrauchten Menge DBP und der eingewogenen Menge der Partikel wird die DBP-Absorption berechnet nach:

DBP-Zahl (g/100 g) = (Verbrauch DBP in g / Einwaage Partikel in g) x 100.

20

Die Verdickungswirkung wird nach folgender Methode bestimmt: 7,5 g Siliciumdioxidpulver werden 142,5 g einer Lösung eines ungesättigten Polyesterharzes in Styrol mit einer Viskosität von 1300 +/- 100 mPas bei einer Temperatur von 22°C eingebracht und mittels eines Dissolvers bei 3000 25 min<sup>-1</sup> dispergiert. Geeignet als ungesättigtes Polyesterharz ist beispielsweise Ludopal® P6, BASF. 60 g dieser Dispersion werden mit weiteren 90 g des ungesättigten Polyesterharzes in Styrol versetzt und der 30 Dispergiervorgang wird wiederholt. Als Verdickungswirkung wird der Viskositätswert in mPas der Dispersion bei 25°C, gemessen mit einem Rotationsviskosimeter bei einer Scherrate von 2,7 s<sup>-1</sup>, bezeichnet.

Der Chloridgehalt der Siliciumdioxidpulver wird nach folgender Vorschrift bestimmt: Ca. 0,3 g der erfindungsgemäßen Partikel werden genau eingewogen, mit 20 ml 20 prozentiger Natronlauge p.a. versetzt, gelöst und  
5 unter Rühren in 15 ml gekühlte  $\text{HNO}_3$  überführt. Der Chlorid-Anteil in der Lösung wird mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung (0,1 mol/l oder 0,01 mol/l) titriert.

Der Kohlenstoffgehalt der Siliciumdioxidpulver wird nach folgender Vorschrift bestimmt: Ca. 100 - 1000 mg der erfindungsgemäßen Partikel werden genau in einen Tiegel eingewogen, mit je 1 g Reinst Eisen und 1 g Zuschlagstoff (LECOCELL II) versetzt und in einem Kohlenstoffanalysator (LECO) bei ca. 1800 °C mit Hilfe von Sauerstoff verbrannt.  
15 Das entstehende  $\text{CO}_2$  wird mittels IR gemessen und daraus der Gehalt berechnet.

Die Stampfdichte wird in Anlehnung an DIN ISO 787/XI K 5101/18 (nicht gesiebt) bestimmt.

Der pH-Wert wird in Anlehnung an DIN ISO 787/IX, ASTM D 1280, JIS K 5101/24 bestimmt.  
20

Die Viskosität der Dispersionen wird mit einem Rotations-Rheometer der Firma Physica Model 300 und dem Messbecher CC 27 bei 25°C ermittelt. Der Viskositätswert wird bei einer Schergeschwindigkeit von 10 1/sec. ermittelt. Diese  
25 Schergeschwindigkeit liegt in einem Bereich, in dem die Viskosität der erzeugten Dispersionen praktisch unabhängig von der Scherbeanspruchung ist.

Die in der Dispersion vorliegende Partikelgröße wird mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmt. Verwendet wird  
30 das Gerät Zetasizer 3000 HSA (Malvern Instruments, UK). Angegeben wird der volumengewichtete Median-Wert der Peakanalyse.

Beispiel 1:

1,5 kg/h Tetramethoxysilan werden bei ca. 180°C verdampft und in das Zentralrohr des Brenners eingeführt. In das Zentralrohr werden zusätzlich 12 m<sup>3</sup>/h Luft eingeführt. In  
5 ein das Zentralrohr umgebendes Rohr werden 1,8 m<sup>3</sup>/h Wasserstoff eingespeist. Das Gasgemisch brennt in den Reaktionsraum, in den zusätzlich 17 m<sup>3</sup>/h Sekundärluft eingeführt werden.

10 Die Reaktionsgase und das entstandene Siliciumdioxid werden durch Anlegen eines Unterdruckes durch ein Kühlsystem gesaugt und dabei auf Werte zwischen 100 und 160°C abgekühlt. In einem Filter oder Zyklon wird der Feststoff vom Abgasstrom abgetrennt.

15 Die analytischen Daten des erhaltenen Siliciumdioxidpulvers sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Analog hierzu wurden die Beispiele 2 bis 9 und die Vergleichsbeispiele 10 und 11 durchgeführt.

20 Bei den Vergleichsbeispielen 12 bis 14 wird Siliciumtetrachlorid anstelle von Tetramethoxysilan eingesetzt. Um anhaftende Salzsäurereste zu entfernen wird bei diesen Versuchen im Anschluss an die Abtrennung vom Abgasstrom das Siliciumdioxidpulver bei erhöhter Temperatur mit wasserdampfhaltiger Luft behandelt.

25 Die physikalisch-chemischen Daten der erhaltenen Siliciumdioxidpulver sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

30 Die Beispiele 1 bis 9 führen zu den erfindungsgemäßen Siliciumdioxidpulvern mit einer niedrigen Struktur, ausgedrückt als spezifische DBP-Zahl, einer niedrigen spezifischen Verdickungswirkung sowie einer hohen spezifischen Stampfdichte.

Die Beispiele 10 und 11 zeigen, dass nur das erfindungsgemäße Verfahren zu diesen Pulvern führt. Eine Reduzierung oder gar der Verzicht auf Sekundärluft, oder die Erhöhung der Brennerluft führt nicht zu den erfindungsgemäßen Siliciumdioxidpulvern.

Ebenso führt die Verwendung von Siliciumtetrachlorid, Beispiele 12 bis 14, unter Einhaltung der Bedingungen bezüglich des  $\lambda$ -Wertes im Brenner und im Reaktionsraum nicht zu den erfindungsgemäßen Siliciumdioxidpulvern.

#### Beispiel 15: Herstellung einer Dispersion im sauren pH-Bereich

In einem 60 l Edelstahl-Ansatzbehälter werden 36 kg VE-Wasser vorgelegt. Anschließend werden mit Hilfe des Saugrüssels der Ystral Conti-TDS 3 unter Scherbedingungen 6,4 kg des pyrogen hergestelltes Siliciumdioxids einge-zogen und nach Beendigung des Einziehens noch bei 3000 U/min 15 min lang nachgeschert.

#### Beispiel 16: Herstellung einer Dispersion im alkalischen pH-Bereich

In einem 60 l Edelstahl-Ansatzbehälter werden 35,5 kg VE-Wasser und 52 g einer 30%igen KOH-Lösung vorgelegt. Anschließend werden mit Hilfe des Saugrüssels der Ystral Conti-TDS 3 unter Scherbedingungen 6,4 kg des pyrogen hergestelltes Siliciumdioxids einge-zogen und nach Beendigung des Einziehens noch bei 3000 U/min 15 min lang nachgeschert. Während dieser 15 minütigen Dispergierung wird der pH-Wert durch Zugabe von weiterer KOH-Lösung auf einem pH-Wert von 10,4 eingestellt und gehalten. Hierbei wurden weitere 43 g KOH-Lösung verwendet und durch Zugabe

von 0,4 kg Wasser eine Feststoffkonzentration von 15 Gew. % eingestellt.

5 Beispiel 17: Herstellung einer Dispersion in Gegenwart von Aluminiumsalzen

In einem 60 l Edelstahl-Ansatzbehälter werden 35 kg VE-Wasser vorgelegt. Anschließend werden mit Hilfe des Saugrüssels der Ystral Conti-TDS 3 unter Scherbedingungen 6,4 kg des pyrogen hergestelltes Siliciumdioxids eingezogen. Anschließend wird unter Dispergierung 640 g einer 1 gewichtsprozentigen Lösung (bezogen auf Aluminiumoxid) von Aluminiumchlorid zugegeben und nach Beendigung der Zugabe noch bei 3000 U/min 15 min lang nachgeschert. Nachfolgend wurden 0,1 kg VE-Wasser und 305 g 1 N NaOH hinzugegeben um eine 15 gewichtsprozentige Dispersion mit einem pH-Wert von 3,5 zu erhalten.

Beispiel 18: Herstellung einer Dispersion von Aerosil 90 (Vergleichsbeispiel)

20 In einem 60 l Edelstahl-Ansatzbehälter werden 35,5 kg VE-Wasser und 52 g einer 30%igen KOH-Lösung vorgelegt. Anschließend werden mit Hilfe des Saugrüssels der Ystral Conti-TDS 3 unter Scherbedingungen 5,2 kg AEROSIL® 90 eingezogen und nach Beendigung des Einziehens noch bei 3000  
25 U/min 15 min lang nachgeschert. Während dieser 15 minütigen Dispergierung wird der pH-Wert durch Zugabe von weiterer KOH-Lösung auf einem pH-Wert von 10,4 eingestellt und gehalten. Hierbei wurden weitere 63 g KOH-Lösung verwendet und durch Zugabe von 0,6 kg Wasser eine  
30 Feststoffkonzentration von 15 Gew. % eingestellt.

Die physikalisch-chemischen Parameter der Dispersionen sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3: Physikalisch-chemische Daten der Dispersionen

	SiO <sub>2</sub>	Konzentration	pH-Wert	mittl. Partikelgröße	Viskosität (10s <sup>-1</sup> )
Bspl.		[Gew.-%]		[nm]	[mPas]
15	aus Bspl. 7	15	3,7	101	4,1
16	aus Bspl. 7	15	10,4	103	1,9
17	aus Bspl. 7	15	3,5	107	2,4
18	Aerosil 90*	12,5	10,4	198	3,5

\*Pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid der Fa. Degussa AG, BET-Oberfläche ca. 90 m<sup>2</sup>/g.

#### Beispiel 19: Dispersion mit hohem Feststoffgehalt

In einem 60 l Edelstahl-Ansatzbehälter werden 35,5 kg VE-Wasser mit Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung (25%ig) auf einen pH-Wert von 11 eingestellt. Anschließend werden mit Hilfe des Saugrüssels der Ystral Conti-TDS 3 unter Scherbedingungen 37 kg des pyrogen hergestelltes Siliciumdioxides eingezogen und nach Beendigung des Einziehens noch bei 3000 U/min 15 min lang nachgeschert. Während dieser 15 minütigen Dispergierung wird der pH-Wert durch Zugabe von Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung auf einem pH-Wert zwischen 10 und 11 gehalten. Durch Zugabe der restlichen benötigten Wassermenge wird eine Feststoffkonzentration von 50 Gew. % eingestellt.

Die resultierende Dispersion hat einen Gehalt an Siliciumdioxid von 50 Gew.-% und einen pH-Wert von 10,3. Sie weist eine Viskosität, bestimmt mit einem Viskosimeter der Firma Physika, von 2450 mPas. Die mittlere Partikelgröße beträgt 116 nm. Die Dispersion weist auch nach einer Lagerzeit von 6 Monaten keine Verdickung oder Sedimentation auf.

Die erfindungsgemäßen Siliciumdioxidpulver zeichnen sich durch eine rasche Einarbeitbarkeit in wässrige Medien aus.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen weisen im Vergleich zu Dispersionen mit bekanntem Siliciumdioxidpulver günstigere Werte für Viskosität und kleinere Partikelgrößen auf.

5 Beispiel 19 zeigt, dass auch Dispersionen mit hohem Feststoffgehalt hergestellt werden können. Unter analogen Bedingungen führt die Verwendung von bekannten Siliciumdioxidpulvern mit vergleichbarer BET-Oberfläche zu gelartigen Zusammensetzungen, oder aber das Pulver lässt sich nicht vollständig einarbeiten.

10

Tabelle 1: Einsatzmengen und Einstellungen aus den Beispielen 1 bis 14

	TMOS	H <sub>2</sub> Brenner	Luft Brenner	Sekundär- luft	Lambda Brenner	Lambda Reaktions- raum	O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> Brenner	v*
Beispiel	[kg/h]	[m <sup>3</sup> /h]	[m <sup>3</sup> /h]	[m <sup>3</sup> /h]				[m/s]
1	1,5	1,8	12	17	1,11	2,32	1,4	30,0
2	1,5	2,3	12	17	1,01	2,09	1,1	31,0
3	1,5	3,4	14,8	17	1,02	1,96	0,9	39,1
4	1,5	2,4	14,8	17	1,19	2,27	1,3	37,0
5	1,5	3	14,8	17	1,08	2,07	1,0	38,2
6	1,5	2,4	12	17	1,00	1,88	1,1	31,2
7	1,5	2,4	12	17	1,00	1,83	1,1	31,2
8	1,5	2,4	12	17	1,00	2,09	1,1	31,2
9	1,5	1,8	12	17	1,11	2,31	1,4	30,0
Vgl.bspl.								
10	1,5	1,8	12	0	1,11	1,05	1,4	30,0
11	1,5	1,8	12	5	1,11	1,05	1,4	30,0
12**	4,4	2	5,8	17	1,21	3,79	0,61	17,6
13	4,4	2	5,2	17	1,09	3,68	0,55	16,3
14	4,4	2,3	5,5	17	1	3,30	0,50	17,6

\* = Austrittsgeschwindigkeit aus Brenner; \*\*12 bis 14:SiCl<sub>4</sub> anstelle TMOS

Tabelle 2: Physikalisch-chemische Werte der Siliciumdioxidpulver aus den Beispielen 1 bis 14

	BET	DBP-Zahl	spez. DBP-Zahl	Verdickung	spez. Verdickung	Stampf-dichte	spez. Stampf-dichte	pH	C	Cl
Bspl.	[m <sup>2</sup> /g]	[g/100g]	[g/100g] / [m <sup>2</sup> /g]	[mPas]	[mPas] / [m <sup>2</sup> /g]	[g/l]	[g/l] x [m <sup>2</sup> /g]		µg/g	µg/g
1	200	225	1,1	1920	9,6	24	4800	4,24	< 100	< 13
2	129	146	1,1	770	5,9	35	4515	4,36	< 100	< 10
3	163	98	0,6	830	5,1	30	4890	4,38	< 100	< 10
4	330	314	1,0	2220	6,7	19	6270	3,98	< 100	< 10
5	196	125	0,6	1650	8,4	26	5096	4,05	< 100	< 13
6	109	74	0,7	690	6,3	42	4578	4,53	< 100	< 10
7	99	110	1,1	1325	13,4	50	4950	4,22	< 100	< 10
8	130	95	0,7	740	5,7	35	4550	4,13	< 100	< 10
9	191	191	1,0	1590	8,3	21	4011	4,00	< 100	< 14
Vergl.bspl.										
10	205	320	1,6	3100	15,1	n.b.*	n.b.	4,11	< 100	< 13
11	198	280	1,4	3050	15,4	n.b.	n.b.	4,09	< 100	< 10
12	199	346	1,7	3230	16,2	17	3383	4,09	< 100	80
13	131	309	2,4	1880	14,4	19	2489	4,17	< 100	44
14	91	233	2,6	2805	30,8	24	2184	4,23	< 100	83

\* n.b. = nicht bestimmt

## Patentansprüche:

- 5 1. Pyrogen hergestelltes Siliciumdioxidpulver mit einer spezifischen Oberfläche zwischen 5 und 600 m<sup>2</sup>/g und einem Kohlenstoffgehalt von weniger als 500 ppm, dadurch gekennzeichnet, dass es
- 10 eine spezifische Dibutylphthalatabsorption von kleiner oder gleich 1,2 g Dibutylphthalat/100 g SiO<sub>2</sub> pro m<sup>2</sup> spezifischer Oberfläche
- und eine spezifische Verdickungswirkung von weniger als 15 mPas/m<sup>2</sup> spezifischer Oberfläche
- aufweist.
- 15 2. Siliciumdioxidpulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die spezifische Stampfdichte zwischen 1000 und 10000 g/l x m<sup>2</sup> spezifische Oberfläche liegt.
3. Siliciumdioxidpulver nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Chloridgehalt kleiner als 50 ppm ist.
- 20 4. Verfahren zur Herstellung des Siliciumdioxidpulvers nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man
- dampfförmiges Tetramethoxysilan und/oder Tetraethoxysilan gemeinsam mit Luft oder mit Sauerstoff angereicherter Luft und
- getrennt hiervon Wasserstoff
- 25 - einem Brenner zuführt, und das Gasgemisch in einer Flamme in einem dem Brenner nachgeschalteten Reaktionsraum abreagieren lässt, und das feste Reaktionsprodukt in bekannter Weise von dem Gasstrom abtrennt, wobei

der lambda-Wert im Brenner zwischen 0,95 und 1,5 liegt und

in den Reaktionsraum noch soviel Sekundärluft zugeführt wird, dass der lambda-Wert im Reaktionsraum zwischen 0,8 und 1,6 liegt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Volumenverhältnis von Sauerstoff/Wasserstoff im Brenner zwischen 0,2 und 2,8 beträgt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Austrittsgeschwindigkeit der den Brenner verlassenden Gase wenigstens  $10 \text{ ms}^{-1}$  beträgt.

7. Wässrige Dispersion enthaltend das Siliciumdioxidpulver gemäß der Ansprüche 1 bis 3.

8. Wässrige Dispersion nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Siliciumdioxid in der Dispersion zwischen 20 und 80 Gew.-% liegt.

9. Wässrige Dispersion nach den Ansprüchen 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass der mittlere Aggregatdurchmesser in der Dispersion kleiner als 200 nm ist.

10. Wässrige Dispersion nach den Ansprüchen 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie Additive enthält.

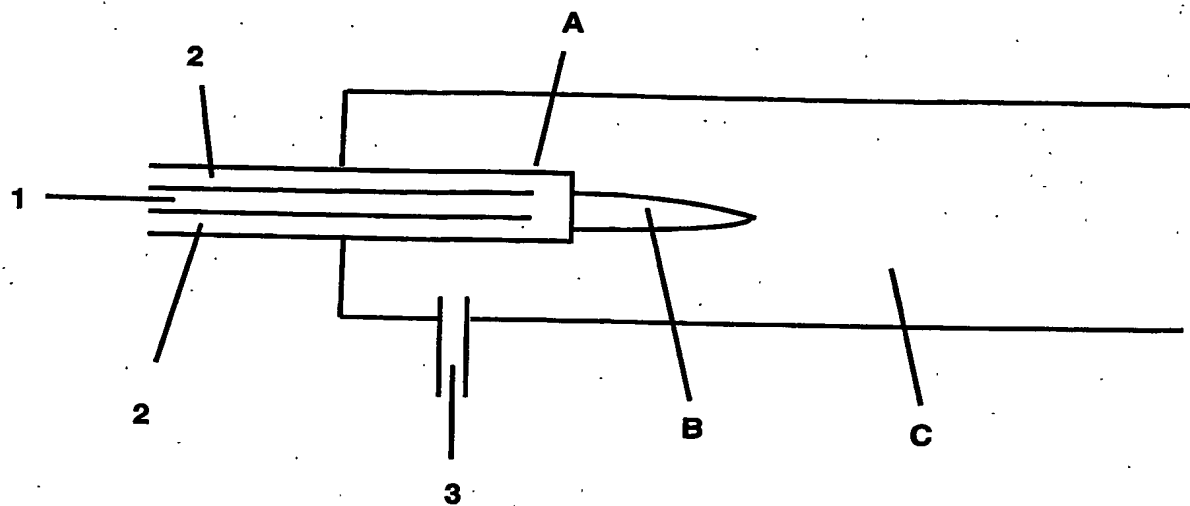
11. Verfahren zur Herstellung der wässrigen Dispersion gemäß der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass Siliciumdioxidpulver gemäß der Ansprüche 1 bis 3 mittels einer Dispergiervorrichtung in Wasser, welches durch Addition von Basen oder kationischen Polymeren oder Aluminiumsalzen oder einem Gemisch aus kationischen Polymeren und Aluminiumsalzen oder Säuren stabilisiert sein kann, eingearbeitet und nachfolgend dispergiert wird.

- 5 12. Verwendung des Siliciumdioxidpulvers gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 in Dispersionen, als Füllstoff in Kautschuk, Silikonkautschuk und Kunststoffen, zur Einstellung der Rheologie in Farben und Lacken, als Träger für Katalysatoren.
13. Verwendung der Dispersion gemäß der Ansprüche 7 bis 10 zur Herstellung von Glaskörpern, zum chemisch-mechanischen Polieren, zur Herstellung von ink-jet-Papieren.

### Zusammenfassung

#### Pyrogenes Siliciumdioxidpulver und Dispersion hiervon

Pyrogen hergestelltes Siliciumdioxidpulver mit einer spezifischen Oberfläche zwischen 5 und 600 m<sup>2</sup>/g und einem Kohlenstoffgehalt von weniger als 500 ppm, welches eine spezifische Dibutylphthalatabsorption von kleiner oder gleich 1,2 g Dibutylphthalat/100 g SiO<sub>2</sub> pro m<sup>2</sup> spezifischer Oberfläche und eine spezifische Verdickungswirkung von weniger als 15 mPas/m<sup>2</sup> spezifischer Oberfläche aufweist. Es wird hergestellt indem man dampfförmiges Tetramethoxysilan und/oder Tetraethoxysilan gemeinsam mit Luft und getrennt hiervon Wasserstoff einem Brenner zuführt, und das Gasgemisch in einer Flamme in einem dem Brenner nachgeschalteten Reaktionsraum abreagieren lässt, und das feste Reaktionsprodukt in bekannter Weise von dem Gasstrom abtrennt, wobei der lambda-Wert im Brenner zwischen 0,95 und 1,5 liegt und in den Reaktionsraum noch soviel Sekundärluft zugeführt wird, dass der lambda-Wert im Reaktionsraum zwischen 0,8 und 1,6 liegt. Gegenstand der Erfindung ist ferner eine Dispersion enthaltend das Siliciumdioxidpulver, sowie die Verwendung des Pulvers und der Dispersion.



Figur 1

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**